Untersuchungen über optisch aktive Diphenyl-Verbindungen

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

Rudolf Rometsch
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1944

Untersuchungen über optisch aktive Diphenyl-Verbindungen

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

Rudolf Rometsch
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1944

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren *W. Kuhn* und *F. Bürki*.

Basel, den 26. Oktober 1943.

H. Erlenmeyer,
Dekan.

Herrn *Rudolf Rometsch* wurde von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 26. Oktober 1943 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 26. Oktober 1943 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Über optisch aktive Diphenylverbindungen

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XXVII, Fasciculus Quintus, 1944.

MEINEN LIEBEN ELTERN

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546713_0057

Untersuchungen über optisch aktive Diphenylverbindungen I

(Problemstellung und experimentelle Ergebnisse)

---

1. *Optische Drehung als Summe der Drehungsbeiträge einzelner Absorptionsbanden.*

Das Drehungsvermögen, welches eine optisch aktive Verbindung bei einer bestimmten Wellenlänge, beispielsweise im Sichtbaren, aufweist, setzt sich bekanntlich additiv aus Beiträgen zusammen, welche von den einzelnen Absorptionsbanden der Verbindung beigesteuert werden.

Im einfachsten Falle einer optisch einheitlichen, isoliert liegenden Absorptionsbande bestimmt sich dabei die Absorption und der Drehungsbeitrag der Bande in folgender Weise:

Der molekulare Absorptionskoeffizient k lässt sich in seiner Abhängigkeit von der Frequenz ν praktisch stets darstellen durch die Beziehung[1])

$$k = k_{max}\, e^{-\left(\frac{\nu_0-\nu}{\Theta}\right)^2} \tag{1}$$

$\nu_0 = c/\lambda_0$ ist hierbei die Frequenz des Absorptionsmaximums, $\lambda_0 = c/\nu_0$ die entsprechende Wellenlänge. Θ ist ein Mass für die Breite der Absorptionsbande, indem $\Theta \cdot 1{,}6651 = \nu'$ ist, wenn ν' die Halbwertsbreite der Bande ist. (ν' = Frequenzdifferenz der Stellen, bei welchen $k = \frac{1}{2} k_{max}$ ist). Der durch die Beziehung (1) beschriebene, „normale" Verlauf einer Absorptionsbande ist in Kurve 1, Fig. 1, dargestellt.

Der von einer solchen Absorptionsbande herrührende Beitrag zur molekularen Drehung [M] ist, wenn die Drehung in Graden gemessen wird, in Abhängigkeit von der Frequenz ν gegeben durch[2])

$$[M]^0_\nu = 3723\, k_{max} \frac{\nu}{\nu_0} g_0 \left[e^{-\left(\frac{\nu_0-\nu}{\Theta}\right)^2} \cdot \int_0^{\frac{\nu_0-\nu}{\Theta}} e^{x^2}\, dx - e^{-\left(\frac{\nu_0+\nu}{\Theta}\right)^2} \int_0^{\frac{\nu_0+\nu}{\Theta}} e^{x^2}\, dx \right] \tag{2}$$

was praktisch genommen gleich ist:

$$[M]^0_\nu = 3723\, k_{max} \frac{\nu}{\nu_0} g_0 \left[e^{-\left(\frac{\nu_0-\nu}{\Theta}\right)^2} \cdot \int_0^{\frac{\nu_0-\nu}{\Theta}} e^{x^2}\, dx - \frac{\Theta}{2(\nu_0+\nu)} \right] \tag{2a}$$

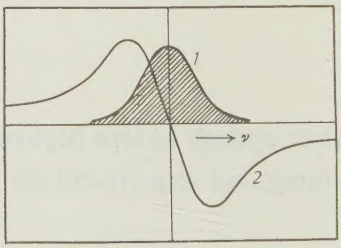


Fig. 1.

Kurve 1: Normaler Verlauf des Absorptionskoeffizienten, dargestellt durch Gleichung 1, in einer isoliert liegenden Absorptionsbande.

Kurve 2: Zugehöriger Drehungsbeitrag (nach Gl. 2 bzw. 2a).

---

[1]) *J. Bielecki* und *V. Henri*, Phys. Z. **14**, 516 (1913); *W. Kuhn* und *E. Braun*, Z. physikal. Ch. [B] **8**, 281 (1930).

[2]) *W. Kuhn* und *E. Braun*, l. c., sowie *W. Kuhn*, Z. physikal. Ch. [B] **30**, 356 (1935). In der letzteren Arbeit wurde insbesondere gezeigt, dass der durch Gl. (1), (2) und (4) (vgl. unten) angedeutete quantitative Zusammenhang zwischen Drehung und Zirkulardichroismus exakt auch dann erhalten bleibt, wenn der Einfluss des Brechungsindex des Einbettungsmediums berücksichtigt wird. Notwendig ist nur, dass Drehung und Absorption bzw. Zirkulardichroismus im selben Lösungsmittel gemessen werden.

g_0 ist dabei der Anisotropiefaktor, eine für die optische Aktivität der Bande charakteristische Konstante. Der Verlauf des Drehungsbeitrages nach Gl. 2 oder 2a ist als Kurve 2 in Fig. 1 eingetragen.

Aus Fig. 1, wie auch aus den Formeln (1) und (2), ist die bekannte Tatsache ersichtlich, dass die Absorption praktisch genommen auf einen kleinen Bereich in der Nähe des Absorptionsmaximums ν_0 beschränkt ist, während der Drehungsbeitrag auch sehr weit ausserhalb des Absorptionsgebietes merklich bleibt. Der letztere Umstand wiederum erklärt die eingangs erwähnte Tatsache, dass die Gesamtdrehung an irgend einer Stelle des Spektrums, beispielsweise im Sichtbaren, aus den Drehungsbeiträgen, welche von vielen Banden beigesteuert werden, additiv zusammengesetzt ist.

Bei Bildung dieser Summe ist es wichtig zu wissen, dass der Anisotropiefaktor g (in Gl. 2) zwar im Bereich einer homogenen Absorptionsbande nahezu konstant ist, dass aber die Konstante g und damit nach (2) der Drehungsbeitrag von einer Bande zur andern nicht nur den Betrag, sondern sogar das Vorzeichen wechseln kann.

Es gilt hier sogar ein quantitatives Summengesetz, demzufolge das Integral

$$\int_0^\infty \frac{k \cdot g}{\nu} \, d\nu = \int_0^\infty \frac{k_l - k_r}{\nu} \, d\nu = 0 \qquad (3)$$

ist, dass also der gesamte Zirkulardichroismus einer Substanz (genommen über alle Absorptionsbanden des Stoffes) verschwindet.

Dieses Nebeneinandervorkommen verschiedener Vorzeichen von g bei einer und derselben Substanz bedeutet, offenbar (nach Gl. 2), dass die im Ultravioletten liegenden Absorptionsbanden teils positive, teils negative Drehungsbeiträge zur Drehung im Sichtbaren liefern, dass also die Drehung im Sichtbaren in recht komplizierter Weise zusammengesetzt ist. Da ferner der Drehungsbeitrag einer Bande (Fig. 1, Kurve 2) stark ansteigt, wenn man sich, etwa vom Langwelligen her, der Bande nähert, so versteht man, dass trotz der Kompliziertheit des Drehungsbetrages in den meisten Fällen die Regel gilt, dass das Vorzeichen der Drehung im Sichtbaren mit dem Vorzeichen des Drehungsbeitrages der langwelligsten ultravioletten Absorptionsbande übereinstimmt.

Die ganze Übersicht zeigt aber, dass man zu einem tieferen Verständnis der optischen Aktivität einer Verbindung auf das optisch aktive Verhalten der einzelnen Absorptionsbanden einzugehen hat.

Die völlige Kennzeichnung einer optisch aktiven Absorptionsbande umfasst ausser der Angabe von Absorption (Gl. 1) und Drehungsbeitrag (Gl. 2) eine Angabe über den Zirkulardichroismus:

Im Bereiche optisch aktiver Absorptionsbanden ist der Absorptionskoeffizient für rechtszirkulares Licht (k_r) von dem für linkszirkulares Licht (k_l) verschieden, und zwar gilt für eine einheitliche Bande:

$$\frac{k_l - k_r}{k} = g = g_0 \frac{\nu}{\nu_0} \tag{4}$$

wobei die Grösse g wiederum den Anisotropiefaktor, g_0 dessen Wert im Mittelpunkt der Absorptionsbande (für $\nu = \nu_0$) bedeutet.

Die Beziehung (4) sagt aus: Der Anisotropiefaktor ist gleich dem relativen Unterschied des Absorptionskoeffizienten für rechts- und linkszirkulares Licht $(k_l - k_r)/k$. Er ist im Bereich einer isoliert liegenden, optisch einheitlichen Absorptionsbande praktisch genommen konstant. (Im Bereich einer schmalen Absorptionsbande ist ja ν ungefähr gleich ν_0, also

$$\frac{k_l - k_r}{k} = g_0 \frac{\nu}{\nu_0}$$

praktisch genommen gleich g_0, also konstant.) Das Vorliegen einer solchen Beziehung ist in einer Reihe von Fällen experimentell nachgewiesen worden, wobei aber die merkwürdige Feststellung anzufügen ist, dass sowohl am langwelligen als auch am kurzwelligen Rande der Absorptionsbande ein Abfallen des Anisotropiefaktors auf Null festzustellen war, während im Hauptteil der Absorptionsbande die Beziehung (4) genau erfüllt war[1]).

Das durch Gl. (4) gekennzeichnete Verhalten ist in Fig. 2, S. 1084, anschaulich gemacht: Bei einer einheitlichen Absorptionsbande stimmt die Lage des Absorptionsmaximums (Frequenz ν_0) für linkszirkulares Licht (k_l), rechtszirkulares Licht (k_r) und gewöhnliches Licht (k) genau überein. Weiter ist (nach Gl. 4 und Fig. 2) im Bereich der ganzen Bande das Verhältnis $k_l/k_r \simeq 1 + g$ nahezu konstant[2]); es ist also, wenn g grösser als Null ist, in der ganzen Bande $k_l > k_r$ und umgekehrt, wenn $g < 0$ ist, in der ganzen Bande $k_l < k_r$. Wir weisen auf dieses Verhalten der optisch einheitlichen Absorptionsbanden hin, weil sich zeigen wird, dass die Banden der aktiven Diphenylverbindungen hievon grundsätzlich abweichen.

---

[1]) Vgl. *W. Kuhn* und *E. Braun*, Z. physikal. Ch. [B] **8**, 445 (1930).

[2]) Es ist ja $k_l + k_r = 2k$ und $k_l - k_r = g \cdot k$, woraus durch Bildung der Summe bzw. Differenz folgt $k_l = k + \frac{gk}{2}$; $k_r = k - \frac{gk}{2}$ und daraus für kleine Werte von g:

$$\frac{k_l}{k_r} = \frac{k + \frac{gk}{2}}{k - \frac{gk}{2}} = \frac{1 + \frac{g}{2}}{1 - \frac{g}{2}} \simeq 1 + g.$$

2. Modellmässige Deutung des optisch aktiven Verhaltens einer Absorptionsbande.

a) Beschaffenheit des Schwingungsbildes; einfachster Fall des Schwingungsbildes einer optisch aktiven Absorptionsbande.

Nach dem Gesagten, bzw. Gl. 1, 2 und 4, ist das optisch aktive Verhalten einer einheitlichen Absorptionsbande, ausser durch Grösse und Verlauf der gewöhnlichen Absorption (Gl. 1) vollständig bestimmt durch den der Bande zukommenden Anisotropiefaktor g, bzw. g_0 (Gl. 4).

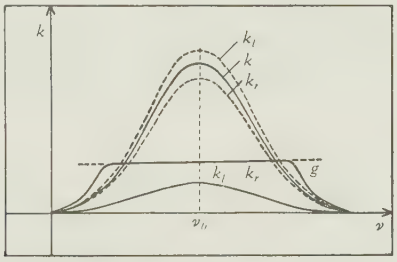


Fig. 2.

Gewöhnlicher Absorptionskoeffizient (k), Absorption für linkszirkulares (k_l) und rechtszirkulares Licht (k_r), Zirkulardichroismus ($k_l - k_r$), sowie Anisotropiefaktor $g = (k_l - k_r)/k$ im Bereiche einer einheitlichen Absorptionsbande. g ist konstant, die übrigen Kurven stimmen hinsichtlich der Lage des Maximums (Frequenz ν_0) überein.

Die modellmässige Bedeutung des Anisotropiefaktors g besteht nun ihrerseits darin, dass g ausschliesslich bestimmt wird durch die räumliche Verteilung und Richtungsverteilung der Komponenten des der Bande entsprechenden schwingenden Streumomentes in der Molekel. Wir meinen damit folgendes: Wenn eine Molekel wie etwa α-Acido-propionsäure eine bestimmte Absorptionsbande (Frequenz ν_0) betätigt (beispielsweise eine Bande bei 3000 Å), so ist die Betätigung (Absorption oder Emission) der Bande mit dem Vorhandensein eines schwingenden elektrischen Momentes in der Molekel verknüpft; das elektrische Moment ist dabei in erster Näherung an einer bestimmten Stelle (chromophore Gruppe, in unserem Beispiel an der N_3-Gruppe) lokalisiert und dort in bestimmter Weise zum Molekelgerüst orientiert. Die Lokalisierung des mit der Frequenz ν_0 schwingenden Momentes ist jedoch nicht streng, sondern es ist wesentlich, dass an verschiedenen Punkten der Molekel gleichzeitig mit derselben Frequenz ν_0 Schwingungen stattfinden. Wir sprechen dann davon, dass die Schwingung von der Frequenz ν_0 Komponenten in den verschiedenen Molekelteilen besitzt. Die Absorptionsbande ist dann op-

tisch aktiv, wenn die zur Schwingung gehörenden Komponenten windschief gegeneinander orientiert sind.

Damit die Bande optisch aktiv ist, muss die Zahl der Komponenten, welche das Streumoment konstituieren, mindestens gleich 2 sein und diese Komponenten dürfen nicht komplanar, sondern sie müssen windschief zueinander orientiert sein; sie können beispielsweise, wie in Fig. 3a und b angedeutet, senkrecht zueinander und senkrecht zur Verbindungslinie der Punkte 1 und 2 orientiert sein. Der Anisotropiefaktor ist um so grösser, je weiter die Punkte 1 und 2, in welchen wir uns die Komponenten lokalisiert denken, auseinander liegen. Bezeichnen wir diesen Abstand mit d_g und ist die Orientierung der Komponenten die in Fig. 3a und 3b angedeutete, so ist der Betrag des Anisotropiefaktors g_0 der Bande, gemittelt über die sämtlichen Orientierungen der Molekel gegenüber den einfallenden Lichtstrahlen gleich

$$|g_0| = \frac{2\pi}{\lambda_0} d_g \tag{5}$$

Wie die genauere Betrachtung zeigt, ist g positiv für das Schwingungsbild Fig. 3b, dem Betrage nach gleich gross, aber negativ für das Schwingungsbild 3a.

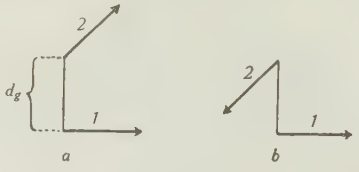


Fig. 3 a, b.

Einfachster Fall der Verteilung und Orientierung des Streumomentes bei einer optisch aktiven Absorptionsbande. Für die Schwingung Fig. 3a wäre $k_r > k_l$, für 3b dagegen $k_l > k_r$.

Für den Fall, dass die Komponenten anders als in Fig. 3a und 3b gegeneinander orientiert sind, sowie für den Fall, dass mehr als 2 Komponenten am schwingenden Streumoment einer Absorptionsbande teilnehmen, treten an die Stelle der Beziehung (5) andere Beziehungen, welche unschwer anzugeben sind und auf die hier verwiesen wird[1]). Wichtig ist, dass durch die räumliche Verteilung und Winkelung der einer Absorptionsbande zugehörenden Komponenten des Streumomentes der Anisotropiefaktor — der Grösse und dem Vorzeichen nach — völlig bestimmt ist.

Die Feststellung der Konstanz des Anisotropiefaktors g innerhalb einer einheitlichen Absorptionsbande besagt daher, dass das Schwingungsbild innerhalb einer einheitlichen Absorptionsbande überall dasselbe ist.

Es ist leicht einzusehen, dass dies auch plausibel ist: Das Auftreten einer optischen Absorptionsbande im Sichtbaren oder Ultravioletten beruht ja, quantenmechanisch beschrieben, auf einem Elektronensprung, welchem sich mechanische Schwingungen der Molekelteile gegeneinander sowie Rotationen überlagern.

[1]) Siehe z. B. *W. Kuhn* und *K. Bein*, Z. physikal. Ch. [B] **24**, 335 (1934), insbesondere S. 356; für den Einfluss des Brechungsindex des Einbettungsmediums siehe *W. Kuhn*, l. c.

Dabei ist die Frequenz ν_0 der Absorptionsbande in erster Linie durch den Elektronensprung bedingt, während die den Elektronensprung begleitenden Schwingungen und Rotationen des Molekelgerüstes nur eine Verbreiterung der Bande zur Folge haben. Dem entspricht es, dass auch die Verteilung des Streumomentes in erster Linie durch den Elektronensprung bedingt ist, durch Rotationen und Kernschwingungen sowie durch Lösungsmitteleinfluss aber nur mässig stark beeinflusst wird. Dass gewisse Beeinflussungen trotzdem vorhanden sind, beweist das erwähnte in mehreren Fällen beobachtete Absinken des Anisotropiefaktors am Rande von Absorptionsbanden in Flüssigkeiten und sogar im Dampfzustande[1]).

Wir sehen damit, dass der Anisotropiefaktor nichts anderes ist als ein empfindlicher Indikator für die räumliche Verteilung und Orientierung der Komponenten des Streumomentes optisch aktiver Absorptionsbanden. Er besitzt diese Indikator-Eigenschaft ganz unabhängig von den Bildern, die wir uns darüber machen, wie die räumliche Verteilung und Orientierung der Komponenten des Streumomentes im einzelnen zustande kommen.

b) Entstehung des Schwingungsbildes durch Koppelung der elektrischen Schwingungen innerhalb der Molekel.

Es ist klar, dass Schwingungsbilder von der Art, wie sie in Fig. 3a oder b dargestellt sind, nur dann entstehen können, wenn Wechselwirkungen zwischen den in benachbarten Molekelteilen vorhandenen elektrischen Ladungen stattfinden. Es ist mit das Ziel der vorliegenden Untersuchungen, mit Hilfe der optischen Aktivität auf dem Weg über die Schwingungsbilder die Koppelungskräfte in der Molekel kennen zu lernen.

Unter den verschiedenen Ansätzen, durch welche eine Berechnung von Schwingungsbildern in optisch aktiven Molekeln versucht wurde, hat sich bisher der folgende am besten bewährt: 1. In erster Näherung ist die Schwingung an einer chromphoren Gruppe lokalisiert und besitzt dort eine bestimmte Vorzugsrichtung (Ersatzresonator, der an bestimmter Stelle in der Molekel fixiert und in bestimmter Weise zum Molekelgerüst orientiert ist). 2. Eine dort mit der Frequenz ν_0 stattfindende Schwingung erzeugt ein mit der Frequenz ν_0 schwingendes elektrisches Feld in den Nachbarteilen und dieses Feld bringt die Nachbarteile (auf Grund der Polarisierbarkeit) zum Mitschwingen mit eben derselben Frequenz ν_0 (Vizinalwirkung). Gegebenenfalls wirken die in den Nachbarteilen erzeugten erzwungenen Schwingungen auf die chromophore Gruppe zurück.

Bemerkung: Wenn sich auch dieser Ansatz zur Berechnung des Zirkulardichroismus weitgehend bewährt hat, wollen wir doch darauf hinweisen, dass gerade bei den Diphenylverbindungen und gewissen Derivaten derselben ein Fall vorliegt, in welchem die Voraussetzung eines an bestimmter Stelle in der Molekel fixierten Ersatzresonators nicht gut zutrifft. Die Bemerkung betrifft allgemein die Fälle, in welchen ausgedehnte

[1]) *W. Kuhn* und *H. L. Lehmann*, Z. physikal. Ch. [B] **18**, 32 (1932); *H. B. Elkins* und *W. Kuhn*, Am. Soc. **57**, 296 (1935).

Systeme von konjugierten Doppelbindungen vorliegen. Hier wird das konjugierte System als einheitlicher aber räumlich stark ausgedehnter Chromophor anzusehen sein. Um so interessanter muss es sein, aus der optischen Aktivität Näheres über das hier auftretende tatsächliche Schwingungsbild zu erfahren. Auch in dieser Hinsicht sollen in der vorliegenden Arbeit experimentell und in einer nachfolgenden theoretisch einige Schritte unternommen werden.

3. Beispiele von Schwingungsbildern optisch aktiver Verbindungen.

a) Verbindungen mit asymmetrischem Kohlenstoffatom.

Frühere Arbeiten zeigten, dass Schwingungsbilder mit 2 und mehr voneinander räumlich getrennten, zueinander windschief gerichteten Komponenten des Streumomentes notwendigerweise bei den Molekeln auftreten, bei welchen Bild und Spiegelbild durch Translation und Drehung nicht miteinander zur Deckung gebracht werden können. Dies heisst: die physikalischen Voraussetzungen für das Auftreten optisch aktiver Schwingungen infolge innermolekularer Koppelung erweisen sich als identisch mit dem bekannten strukturchemischen Kriterium für das Auftreten optischer Aktivität. Insbesondere ist das Kriterium bei den Verbindungen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen erfüllt.

An organischen Verbindungen mit asymmetrischem C-Atom konnten erstmals Absorptionsbanden mit einheitlichem Schwingungsbilde (mit in der Bande konstantem Anisotropiefaktor) nachgewiesen werden (l. c.).

Der Nachweis solcher Banden war insofern wichtig, weil er den ersten unbestrittenen Beweis dafür gegeben hat, dass die an einer chromophoren Gruppe stattfindende Schwingung von vornherein nicht isotrop, und in ihrer Richtungsbeschaffenheit zum Molekelgerüst festgelegt ist[1]).

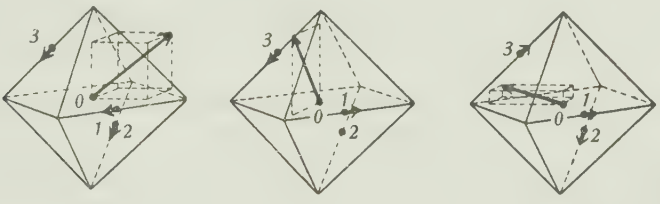
Durch Übergreifen einer solchen Schwingung auf die Nachbarsubstituenten entstehen, wie im vorangehenden Abschnitt angedeutet wurde, die optisch aktiven Schwingungsbilder. Da die Schwingung von der chromophoren Gruppe aus grundsätzlich auf die sämtlichen Nachbarsubstituenten übergreift und da bei Verbindungen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen bekanntlich neben der hervorgehobenen Gruppe drei weitere Substituenten zugegen sind, so ist es klar, dass das schliesslich resultierende Schwingungsbild bei diesen Verbindungen zumindest 4 und nicht 2 Komponenten in den verschiedenen Molekelteilen besitzt. Es ist also komplizierter als das dem einfachsten Falle Fig. 3 entsprechende Schwingungsbild. D. h.: es sind bei den Verbindungen mit asymmetrischem C-Atom die qualitativen und quantitativen Überlegungen, durch welche das optisch

[1]) Die Richtigkeit dieser Tatsache ist lange Zeit von *M. Born* bestritten worden; sie ist aber seitdem durch weitere Versuche, insbesondere durch Untersuchung der Lichtabsorption an künstlich (durch elektrische Felder) orientierten Molekeln experimentell bewiesen worden. (Siehe *W. Kuhn, H. Dährkop* und *H. Martin*, „Anisotropie der Lichtabsorption gelöster Moleküle im elektrischen Feld", Z. physikal. Ch. [B] **45**, 121 (1939).)

aktive Schwingungsbild zu begründen ist, etwas umständlich, in einzelnen Fällen aber praktisch durchführbar[1]).

b) Anorganische Komplexverbindungen.

Bei den optisch aktiven anorganischen Komplexverbindungen, insbesondere bei den einfachsten Vertretern derselben, wie z. B. bei $K_3[Co(ox)_3]$ oder beim $[Co(en)_3]Br_3$ ist die Diskussion des optisch aktiven Schwingungsbildes schon wesentlich übersichtlicher. Wir haben es bei diesen Verbindungen mit einem Zentralatom zu tun, welches in erster Näherung als isotrop zu betrachten ist und sodann mit 3 koordinativ zweiwertigen an das Zentralatom gebundenen Substituenten (Oxalation bzw. Äthylendiamin). Bei den langwelligsten Absorptionsbanden dieser Stoffe ist das Zentralatom die chromophore Gruppe; die primär dort vorhandene Schwingung greift von dort auf die peripheren Substituenten über. Bei Berechnung des Schwingungsbildes ist zu berücksichtigen, dass zwischen dem Zentralatom und den peripheren Substituenten Koppelungskräfte wirken (Zentrale Koppelung), daneben aber auch Koppelungskräfte, welche die peripheren Substituenten (z. B. die Oxalsäuremolekeln) aufeinander ausüben (periphere Koppelung).



a) b) c)

Fig. 4.

Schwingungsbilder bei anorganischen Komplexverbindungen wie $K_3[Co(ox)_3]$. Die Pfeile bedeuten in den verschiedenen Molekelteilen vorhandene, zum selben Schwingungsvorgang gehörige Komponenten des Streumomentes.

Auch in diesen Fällen besitzen die Schwingungsbilder (Fig. 4) mehr als 2 Komponenten. In Fig. 4a sind es z. B. 4 Komponenten (eine am Zentralatom und drei an jedem der peripheren Substituenten). Die Schwingungsbilder sind also noch immer komplizierter als im einfachsten denkbaren Fall der Fig. 3a und b. Dadurch, dass aber das Modell aus nur 2 Teilchensorten (dem Zentralatom und den peripheren Resten) aufgebaut ist und dadurch, dass diese Teilchen in besonders regelmässiger Weise gegeneinander gelagert sind, ist das

[1]) Siehe insbesondere *W. Kuhn*, Absolute Konfiguration der Milchsäure, Z. physikal. Ch. [B] **31**, 23 (1935). Zusatz bei der Korrektur: In einer soeben erschienenen Arbeit (Z. El. Ch. **50**, 13 (1944)) sind von *E. Hückel* gegen diese Betrachtung Bedenken geäussert worden, welche wir aber nicht für gerechtfertigt halten. Wir werden darauf in Teil II kurz eingehen.

Problem einfacher als das der Verbindungen mit asymmetrischem Kohlenstoffatom.

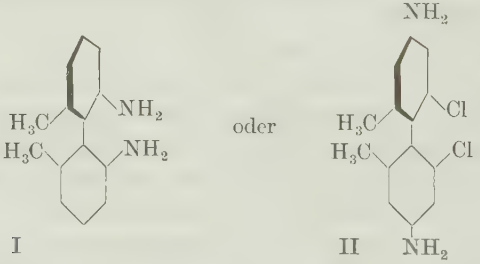
In einem Punkte sind die genannten anorganischen Komplexverbindungen allerdings weniger einfach als die erstbesprochenen organischen Verbindungen: während isoliert liegende Absorptionsbanden der anorganischen Verbindungen mit asymmetrischem Kohlenstoffatom in der Regel einheitlich sind (konstanter Anisotropiefaktor im Bereich der Bande; vgl. Fig. 2), sind die isoliert liegenden Absorptionsbanden der anorganischen Komplexverbindungen nicht einheitlich. Hier ändert sich die räumliche Verteilung und Richtungsverteilung der Komponenten des Streumomentes innerhalb der Bande.

Es ist dies eine unmittelbare Folge der bereits erwähnten Feststellung, dass die Schwingung am Zentralatom in erster Näherung isotrop, also entartet ist. Die Aufhebung der Entartung durch Koppelung mit den peripheren Substituenten hat eine Aufspaltung der ursprünglichen Schwingung in 2 bzw. 3 Schwingungen mit benachbarten Frequenzen und voneinander verschiedenen Schwingungsbildern (Fig. 4a, b und c) zur Folge.

Ein ähnlicher, aber noch einfacherer Fall, in welchem eine Entartung, unter Entstehung optisch aktiver Schwingungsbilder aufgehoben wird, liegt bei den asymmetrischen Diphenylverbindungen vor.

4. Vermutungen über das Schwingungsbild bei asymmetrischen Diphenylverbindungen.

Einige organische, optisch aktive Stoffe ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom zeichnen sich durch besondere Einfachheit aus, indem sie aus 2 chemisch identischen, gegeneinander um etwa 90^0 gedrehten Hälften bestehen. Es sind dies asymmetrische Spirane und Allene sowie optisch aktive Diphenylverbindungen wie:



I II

Um einzusehen, dass Verbindungen dieser Art für die Untersuchung der optischen Aktivität besonderes Interesse beanspruchen, stellen wir beispielsweise bei der Verbindung I fest, dass die Richtung von der CH_3- nach der NH_2-Gruppe eine ausgezeichnete Richtung in jeder der beiden Molekelhälften darstellt. Wir kennzeichnen

diese Richtung je durch einen entsprechenden Pfeil und sehen sofort, dass wir dabei das Bild erhalten, welches in Fig. 3 als Schwingungsbild der einfachsten optisch aktiven Schwingung aufgezeichnet wurde. Wir erhalten nämlich 2 voneinander getrennte, senkrecht zueinander weisende Pfeile. Ähnliches ist bei der Verbindung II festzustellen, wenn wir die Richtung von der Cl- nach der CH_3-Gruppe in beiden Molekelhälften je durch einen Pfeil kennzeichnen. Es wird damit klar, dass das Bauprinzip dieser Verbindungen eine besonders übersichtliche Entstehung der optischen Aktivität erwarten lässt.

Für ein stark idealisiertes Modell dieser Art ist eine theoretische Aussage über das Verhalten von Absorptionsbanden von Verbindungen vom Typus I oder II bereits vor einiger Zeit gegeben worden[1]).

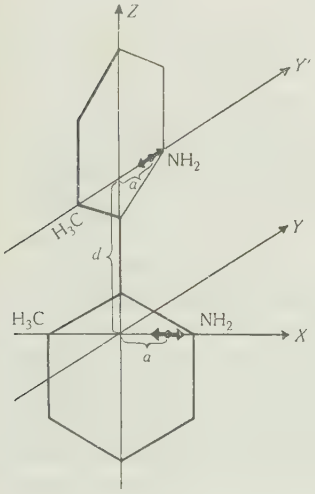


Fig. 5.

Das idealisierte Modell bestand, auf den Fall der Molekel I übertragen, in folgendem (Fig. 5): Die Längsachse der Molekel I wird zur z-Achse, die Linie, welche im untern Benzolrest die CH_3- mit der NH_2-Gruppe verbindet, zur x-Achse gemacht, so dass offenbar die untere Benzolebene in der x-z-Ebene liegt. Die Linie, welche in der zweiten Molekelhälfte die CH_3- mit der NH_2-Gruppe verbindet, liegt dann um einen Betrag d in der z-Richtung verschoben und weist in die positive y-Richtung. Wir nehmen nun an, im ersten (untern) Benzolrest der Fig. 5 weise für eine bestimmte Absorptionsbande (Frequenz ν_0) das elektrische Streumoment in der x-Richtung und der Schwerpunkt desselben liege in einem Abstand a von der Molekelachse entfernt, bei $x = +a$; aus Symmetriegründen ist dann in der zweiten Molekelhälfte ein in der y-Richtung schwingendes Streumoment vorhanden, mit dem Schwerpunkt bei $x = 0$, $y = a$, $z = d$. Ist m_0 die Masse, e_0 die Ladung eines Elektrons und f die Oszillatorenstärke der in jeder der Molekelhälften lokalisierten Absorptionsbande (von gemeinsamer Frequenz ν_0), so ist es leicht zu zeigen[1]), dass der Koppelungskoeffizient k_{12} gleich ist:

$$k_{12} = \frac{3\, e_0^2\, f \frac{m}{m_0}}{\sqrt{d^2 + 2a^2}} \cdot \frac{a^2}{(d^2 + 2a^2)^2} \qquad (6)$$

[1]) *W. Kuhn* und *K. Bein*, Z. physikal. Ch. [B] **24**, 335 (1934).

Das heisst, es ist die Gesamtenergie, wenn die Koppelung zwischen den beiden Oszillatoren berücksichtigt wird, gleich:

$$U = \frac{k}{2} x_1^2 + k_{12} x_1 y_2 + \frac{k}{2} y_2^2 + \frac{m}{2} x_1^{\cdot 2} + \frac{m}{2} y_2^{\cdot 2}, \tag{7}$$

wenn x_1 und y_2 die Verschiebung des ersten bzw. des zweiten Oszillators aus seiner Gleichgewichtslage, m die Masse, k die Bindungskonstante jedes einzelnen Oszillators bedeuten. Bekanntlich ist dabei

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \tag{8}$$

Es ist leicht zu zeigen, dass bei Berücksichtigung der Koppelung (6) an die Stelle der einen Absorptionsbande mit der Frequenz ν_0 zwei unter sich gleich starke Absorptionsbanden mit etwas verschiedener Frequenz treten. Die eine besitzt ein Schwingungsbild wie Fig. 3a und die Frequenz $\nu_0 + \delta$, die andere ein Schwingungsbild wie Fig. 3b und die Frequenz $\nu_0 - \delta$, wo

$$\delta = \frac{1}{8\pi^2 \nu_0} \frac{k_{12}}{m} = 3 \frac{e_0^2}{m_0} \frac{f}{8\pi^2 \nu_0} \cdot \frac{1}{(d^2 + 2a^2)^{\frac{3}{2}}} \cdot \frac{a^2}{d^2 + 2a^2} \tag{9}$$

ist. Tatsächlich treten also bei unserem Molekelmodell die Schwingungsbilder von dem einfachsten Typus Fig. 3a, 3b auf. Interessanterweise aber treten sie so auf, dass die Frequenzen der entgegengesetzt dichroitischen Banden 3a und 3b unmittelbar nebeneinander bei $\nu_0 + \delta$ und $\nu_0 - \delta$ liegen sollen, wobei δ gemäss (Gl. 9) einfach proportional dem Koppelungskoeffizienten k_{12} ist. Die unten zu beschreibenden Versuche werden zeigen, dass diese Vermutungen durch die Tatsachen bestätigt werden, dass sich aber gleichzeitig die Möglichkeit und die Notwendigkeit ergibt, das zugrunde gelegte Modell in einzelnen Punkten zu vervollständigen und zu verbessern. Wir tun dies, indem wir zuerst eine Beschreibung der tatsächlichen Eigenschaften unserer Verbindungen geben. Vorgängig dieser Beschreibung soll auch das Wesentliche über deren chemische Darstellung angegeben werden.

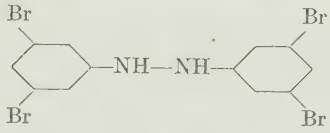
5. *Synthese von 2,2'-Dichlor-6,6'-dimethyl-benzidin* (Formel II) *und Derivaten.*

a) Allgemeines.

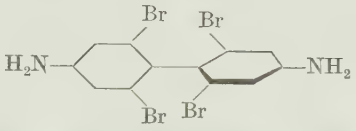
Fast alle bisher untersuchten asymmetrischen Diphenylverbindungen sind aus zweifach ortho-subtituierten Jodbenzolen durch Kondensation mit Hilfe von Natrium oder Kupfer gewonnen worden. Die Ausbeuten solcher Kondensationen sind meistens schlecht, die Darstellungsmethoden der Jodbenzole mit zwei Ortho-Substituenten nicht immer einfach.

Ein experimentell einfacherer Weg führt über die Benzidinumlagerung vierfach meta-substituierter Hydrazobenzole. Als Beispiel sei

die von *R. Meyer, W. Meyer* und *K. Taeger*[1]) untersuchte Umlagerung von

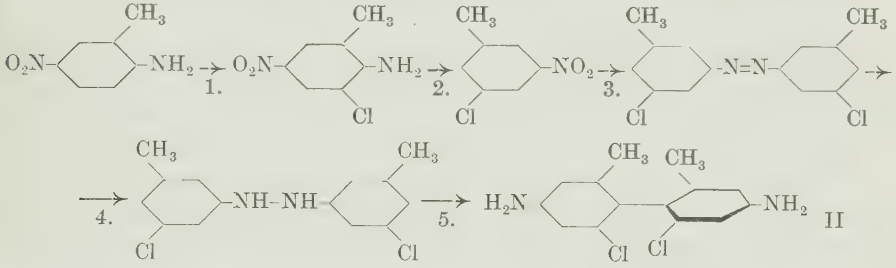


zu



erwähnt.

Unter Benützung einer in der letzten Stufe der Gesamtsynthese analogen Reaktion haben wir die Verbindung II auf folgendem Reaktionswege, ausgehend von technischem p-Nitro-o-toluidin dargestellt:



b) Experimentelles über die einzelnen Reaktionsstufen.

Für die einzelnen im Schema durch Ziffern gekennzeichneten Reaktionsstufen seien (sofern nicht Literaturhinweise genügen), die nachstehenden Vorschriften angegeben:

1. Zur Darstellung von **2-Chlor-6-methyl-4-nitranilin** werden 100 g p-Nitro-o-toluidin in 600 cm³ Methylalkohol aufgeschlämmt und zum Teil gelöst. Es wird darauf eine Messerspitze Jod zugefügt und sodann Chlor unter ständigem Rühren eingeleitet. Dabei geht zunächst alles unter Selbsterwärmung in Lösung. Hält man die Temperatur durch Kühlen unterhalb 40° C, so beginnen sich bald orangefarbene Krystalle von 2-Chlor-6-methyl-4-nitranilin auszuscheiden. Nachdem ca. 20% mehr Chlor, als theoretisch nötig ist, eingeleitet ist, stellt man die Chlorzufuhr ab und lässt vollständig erkalten. Es krystallisieren 86 g (= ca. 70% der Theorie) Chlornitrotoluidin von Smp. 164—167° (statt 168°) aus. Das Produkt ist zur Weiterverwendung genügend rein.

2. Das **3-Chlor-5-methyl-nitrobenzol** erhält man durch Entamidierung des 2-Chlor-6-methyl-4-nitranilins genau nach der von *Meyer, Meyer* und *Taeger* (l. c.) für das 3,5-Dibrom-nitrobenzol angegebenen Vorschrift.

3. und 4. **3,3′-Dichlor-5,5′-dimethyl-hydrazobenzol** erhält man aus 3-Chlor-5-methylnitrobenzol nach den von *Meyer* und *Taeger* für die Reduktion von 3,5-Dibrom-nitrobenzol zu 3,3′,5,5′-Tetrabrom-hydrazobenzol gemachten Angaben.

Der Schmelzpunkt des rohen 3,3′-Dichlor-5,5′-dimethyl-hydrazobenzols (66 g aus 100 g Chlornitrotoluol) liegt zunächst zwischen 98 und 106°; er steigt beim Umkrystallisieren aus 190 cm³ Ligroin auf 107—108°. Die Substanz krystallisiert in farblosen Würfeln, die sich an der Luft mit einer gelb-orangen Haut überziehen.

5,500 mg Subst. gaben 0,488 cm³ N_2 (20,2°, 739 mm)

$C_{14}H_{14}N_2Cl_2$ Ber. N 9,96 Gef. N 10,05%

[1]) *R. Meyer, W. Meyer* und *K. Taeger*, B. **53**, 2034 (1920).

5. 2,2′-Dichlor-6,6′-dimethyl-benzidin durch Umlagerung der Hydrazoverbindung.

Verschiedene Versuche ergaben als geeignetste Vorschrift: 100 g feinst pulverisiertes 3,3′-Dichlor-5,5′-dimethyl-hydrazobenzol werden in 2000 cm³ 4-n. Salzsäure 12 Stunden lang bei Zimmertemperatur geschüttelt. Dann wird vom Ungelösten (in der Hauptsache durch Oxydation und Disproportionierung entstandene Azokörper) abgesaugt und das rot gefärbte Filtrat unter Eiskühlung neutralisiert. Es fällt ein im wesentlichen weisser Niederschlag aus, der aber von kleinen Mengen einer violett-roten Substanz begleitet ist. Diese lässt sich durch Kochen der rohen Benzidinbase in salzsaurer Lösung mit Tierkohle entfernen. Die wieder ausgefällte Base ist dann rein weiss und krystallisiert aus Alkohol-Wasser in farblosen dicken Nadeln vom Smp. 167—168°. Ausbeute ca. 70% der Theorie.

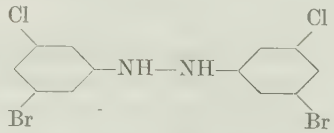
4,274 mg Subst. gaben 9,39 mg CO_2 und 1,94 mg H_2O
3,701 mg Subst. gaben 0,328 cm³ N_2 (21,4°, 743 mm)
$C_{14}H_{14}N_2Cl_2$ Ber. C 59,92 H 5,08 N 9,96%
Gef. „ 59,78 „ 5,02 „ 10,01%

c) Bemerkung über die Benzidinumlagerung 4fach meta-substituierter Hydrazobenzole.

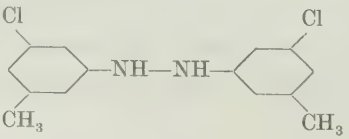
Es ist von gewissem Interesse, die im vorigen beschriebene Umlagerung von 3,3′-Dichlor-5,5′-dimethyl-hydrazobenzol zu vergleichen mit der vorstehend (Abschnitt a)) erwähnten analogen Umlagerung von Tetrabrom-hydrazobenzol und ähnlichen Verbindungen.

Zunächst ist festzustellen, dass (nach den Angaben von *R. Meyer*, *W. Meyer* und *K. Taeger*) das Tetrabrom-hydrazobenzol der Umlagerung einen erheblich stärkeren Widerstand entgegensetzt, als man es von andern Hydrazoverbindungen gewohnt ist. Durch Eintragen in einen grossen Überschuss 78-proz. Schwefelsäure bei 80° C kann man zwar die Umlagerung erzwingen; dabei werden aber 40% der Hydrazoverbindung zu Dibromanilin und Azoverbindung disproportioniert und es tritt ausserdem leichte Verharzung ein. *P. Jacobson*[1]) führt diese Umlagerungsschwierigkeiten auf die sterische Hinderung der vier Bromatome zurück, eben jene sterische Hinderung, die es ermöglicht, solche Molekeln, wenn sie asymmetrisch substituiert sind, in stabilen, optisch aktiven Antipoden zu erhalten.

Wir glauben, dass im Gegensatz zu dieser Auffassung im wesentlichen andere Gründe für die Erschwerung der Umlagerung des Tetrabrom-hydrazobenzols massgebend sind. Von Bedeutung ist dabei die von uns gemachte Beobachtung, dass



ebenso schwer umzulagern ist, wie das Tetrabrom-hydrazobenzol, während die Umlagerung von



unter den *Jacobson*'schen Normalumlagerungsbedingungen[1]) momentan erfolgt. Da die Substituenten $-CH_3$ und $-Br$ bekanntlich etwa gleich gross sind, kann der grosse Unterschied in der Umlagerungsgeschwindigkeit der beiden letztgenannten Verbindungen nicht, wie *Jacobson* bei der Tetrabromverbindung annimmt, durch die Raumerfüllung der Substituenten gedeutet werden. Wir vermuten vielmehr, dass die elektrischen Eigenschaften für die Umlagerungsmöglichkeit entscheidend sind. Bei den Tetrahalogenverbindungen wird der Umstand entscheidend sein, dass die Halogene als negativierende Substituenten die Protonenaffinität der Stickstoffatome in der Hydrazoverbindung und namentlich im Benzidin stark herabsetzen, indem man beachtet, dass die Benzidinumlagerung unter Anlagerung von Protonen vor sich geht. Wenn diese letztere erschwert wird, muss zwangsläufig auch die Umlagerung gehemmt werden.

Dass die Raumerfüllung der Substituenten, nur wenn sie extrem gross ist, die Umlagerung beeinflussen kann, sieht man auch am geometrischen Modell: Bei der Benzidinumlagerung als rein innermolekularer Reaktion müssen die Benzolkerne der reagierenden Molekel in annähernd parallelen Ebenen liegen. Dabei stören sich die Substituenten, solange sie nicht grösser als die Kohlenstoffatome sind, keineswegs.

d) Herstellung der Kondensationsprodukte der Verbindung II mit Benzaldehyd und Zimtaldehyd.

Die Kondensationsprodukte asymmetrischer Benzidine mit Benzaldehyd und Zimtaldehyd sollten wegen des grossen Abstandes zwischen den windschief zueinander stehenden chromophoren Gruppen und der durchgehenden Konjugation optisch besonders interessant sein. Sie lassen sich folgendermassen darstellen:

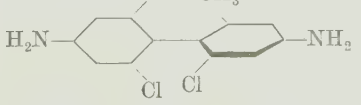
N,N′-Dibenzal-2,2′-dichlor-6,6′-dimethyl-benzidin: Zu einer Lösung von 1 g 2,2′-Dichlor-6,6′-dimethyl-benzidin in 30 cm³ Alkohol werden 0,76 cm³ (theoretische Menge) Benzaldehyd gegeben, worauf man das Gemisch bei Zimmertemperatur stehen lässt. Nach 10 Minuten schon beginnt die Krystallisation der Dibenzalverbindung; nach 24 Stunden haben sich 1,6 g schwach gelblicher Prismen ausgeschieden. Der Smp. 177 bis 178,5° wird durch Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther eher herabgesetzt.

5,215 mg Subst. gaben 0,293 cm³ N_2 (21,5°, 741 mm)
$C_{28}H_{22}N_2Cl_2$ Ber. N 6,13 Gef. N 6,35%

N,N′-Dicinnamal-2,2′-dichlor-6,6′-dimethyl-benzidin: Ähnlich wie mit Benzaldehyd erhält man aus 0,5 g 2,2′-Dichlor-6,6′-dimethyl-benzidin in 25 cm³ Alkohol mit 0,44 cm³ Zimtaldehyd 0,85 g gelbes, in feinen Nadeln krystallisierendes Dicinnamal-2,2′-dichlor-6,6′-dimethyl-benzidin. Der Zersetzungspunkt liegt bei 244—247°, doch fängt die Substanz schon bei 200° an braun zu werden.

5,345 mg Subst. gaben 0,296 cm³ N_2 (20,0°, 739 mm)
$C_{32}H_{26}N_2Cl_2$ Ber. N 5,50 Gef. N 5,70%

e) Konstitutionsbeweis von



[1]) *P. Jacobson*, A. **427**, 211 (1922).

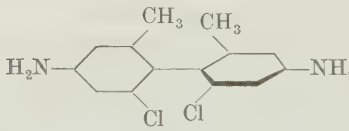
P. Jacobson (l. c.) hat an einer grossen Zahl von Beispielen gezeigt, dass bei der Umlagerung von Hydrazoverbindungen mit freien p-Stellungen die Bildung von Benzidin bevorzugt wird. Beim Versuch, 2,2′-Dichlor-6,6′-dibrom-benzidin durch Umlagerung zu gewinnen, hatten wir aber sehr beträchtliche Mengen der isomeren Diphenyline erhalten (Verbindungen vom Typus der nachstehend mit B und C bezeichneten Stoffe, gekennzeichnet durch andere Stellung der Substituenten).

Die beiden isomeren Diphenyline (Formel B und C), die entstanden sein könnten, müssten sich dabei genau so wie das 2,2′-Dichlor-6,6′-dimethyl-benzidin (Formel A) in optische Antipoden spalten lassen.

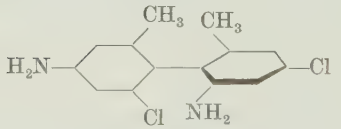
Bei den Verbindungen B und C bestünde aber die asymmetrische Molekel nicht mehr aus zwei identischen Teilen und die für die theoretische Deutung so wertvolle Einfachheit wäre verloren.

Infolgedessen schien uns eine sichere Konstitutionsbestimmung des vermutlich erhaltenen 2,2′-Dichlor-6,6′-dimethyl-benzidins notwendig zu sein.

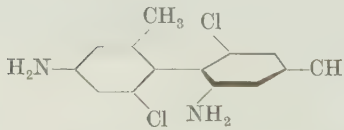
Der einfachste und sicherste Nachweis der Konstitution des Umlagerungsproduktes von 3,3′-Dichlor-5,5′-dimethyl-hydrazobenzol kann durch die Messung des Dipolmomentes erbracht werden[1]). Man sieht sofort, dass das Benzidin das kleinste Dipolmoment haben muss, weil sich in dieser Molekel die axialen Komponenten des elektrischen Momentes gerade aufheben. Durch geometrische Addition der Gruppenmomente (Anilin $1{,}54 \times 10^{-18}$, Chlorbenzol $-1{,}55 \times 10^{-18}$ und Toluol $0{,}4 \times 10^{-18}$) erhält man für



(A) . . . . . $\mu = 2{,}39 \times 10^{-18}$,



(B) . . . . . $\mu = 5{,}05 \times 10^{-18}$,



(C) . . . . . $\mu = 4{,}11 \times 10^{-18}$

Die Messung ergab für unser Umlagerungsprodukt

$$\mu = 2{,}32 \pm 0{,}05 \times 10^{-18} \text{ a.e.s.E.}$$

womit seine Konstitution als 2,2′-Dichlor-6,6′-dimethyl-benzidin eindeutig bewiesen ist.

[1]) Vgl. analoge Messungen an andern Diphenylverbindungen bei *R. J. W. Le Fèvre* und *H. Vine*, Soc. **1938**, 967.

Die zur Berechnung des Dipolmomentes aus den Dielektrizitätskonstanten der Lösungen in Benzol verwendete Molrefraktion wurde aus den Atomrefraktionen zusammengesetzt; das Ultrarotglied vernachlässigt.

Die Messung wurde mit dem von *H. Mohler* und *J. Sorge* beschriebenen[1]) Apparat ausgeführt.

f) Racematspaltung.

Das *d,l*-2,2′-Dichlor-6,6′-dimethyl-benzidin bildet mit zwei Molekeln *d*-Weinsäure sehr gut krystallisierende Salze, von denen das mit der *l*-Base in 96-proz. Alkohol das etwas schwerer lösliche ist. Durch mehrfaches Umkrystallisieren konnte eine weitgehende Trennung herbeigeführt werden. Die *l*-Base wurde optisch rein, die *d*-Base zu 84 % aktiv erhalten.

l-Base: $[\alpha]_D^{16} = -1{,}32^0$ (p = 9,89, in 96-proz. Alkohol)

d-Base: $[\alpha]_D^{15} = +1{,}11^0$ (p = 9,04, in 96-proz. Alkohol)

Die alkoholischen Lösungen der weinsauren Salze färben sich an der Luft ziemlich rasch gelb (die trockenen Salze sind weniger empfindlich). Da die einzelnen Fraktionen mindestens 12 Stunden zur Krystallisation stehen bleiben müssen, ist das Endprodukt braun gefärbt. Es kann aber leicht wieder gereinigt werden durch Kochen mit Tierkohle in salzsaurer Lösung. Es tritt dabei, auch bei anhaltendem Sieden, keine Spur von Racemisierung ein.

In ähnlicher Weise wie die racemischen kann man auch die optisch aktiven *Schiff*'schen Basen mit Benzaldehyd und Zimtaldehyd gewinnen. Unerwarteterweise sind die Kondensationsprodukte der *l*-Base rechtsdrehend.

l-N,N′-Dibenzal-2,2′-dichlor-6,6′-dimethyl-benzidin:

$[\alpha]_D^{15} = +1{,}33^0$ (p = 7,88, in Benzol)

l-N,N′-Dicinnamal-2,2′-dichlor-6,6′-dimethyl-benzidin:

$[\alpha]_D^{25} = +0{,}8^0$ (p = 2,26, in Chloroform)

6. *Messung von Absorption, Rotationsdispersion und Zirkulardichroismus an Diphenylverbindungen.*

Die Absorption der vorstehend genannten und einiger weiterer Diphenylverbindungen wurde in bekannter Weise photographisch nach der Methode des rotierenden Sektors bestimmt; die Drehung für Natriumlicht wurde optisch, die Rotationsdispersion photographisch mit einem Quarz-Halbschatten-Polarimeter aufgenommen[2]), ebenso der Zirkulardichroismus mit Hilfe eines Ultraviolett-Zirkulardichrometers[3]).

Die Messung der Drehung und des Zirkulardichroismus im Innern der Absorptionsbanden begegnete den bekannten Schwierigkeiten, weil die starke Absorption die Anwendung grosser Konzentrationen und Schichtdicken der aktiven Substanz ausschliesst. Über

[1]) Helv. **20**, 1447 (1937). Für die bereitwillige Überlassung seiner Apparatur möchten wir Herrn P.D. Dr. *H. Mohler* unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

[2]) *W. Kuhn*, B. **62**, 1727 (1929).

[3]) *W. Kuhn* und *E. Braun*, Z. physikal. Ch. [B] **8**, 445 (1930).

die grundsätzlich erreichbare und auch erreichte Messgenauigkeit soll in einer gesonderten Notiz berichtet werden. Es wird dort gezeigt werden, dass die Messbarkeit der Effekte nach der photographischen Halbschattenmethode sowohl bei der Drehung als auch beim Zirkulardichroismus praktisch genommen aufhört, wenn der Anisotropiefaktor g kleiner als 10^{-3} wird. Diese Grenze ist bei allen nachstehend untersuchten Diphenylverbindungen, ausser bei der Verbindung I (2,2′, 6,6′-Dimethyl-diamino-diphenyl), unterschritten, so dass also meistens nur die Absorption, sowie die Drehung ausserhalb der Absorptionsgebiete gemessen werden konnten.

Dies trifft insbesondere zu für:

2,2′-Dinitro-diphensäure-(6,6′) (Fig. 6),

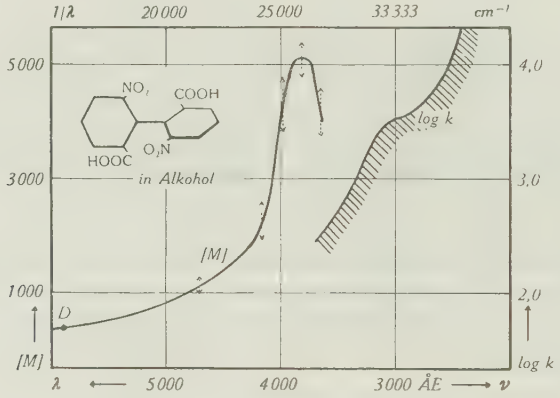


Fig. 6.

Absorption und Rotationsdispersion von 2,2′-Dinitro-diphensäure-(6,6′) in Alkohol. t = 16° C. Die punktierten Doppelpfeile geben die Fehlergrenzen der Drehungsmessung an.

2,2′-Dioxy-dinaphtyl-(1,1′)-dicarbonsäure-(3,3′)-diäthylester (Fig. 7),

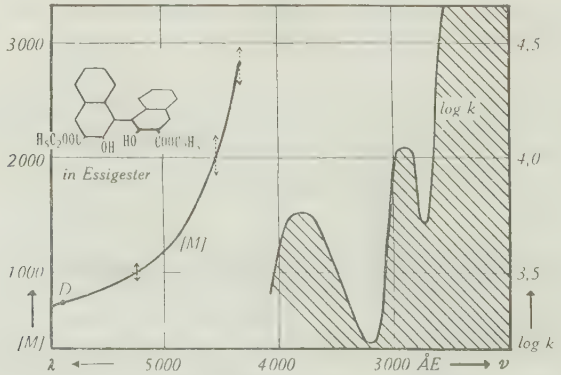


Fig. 7.

Absorption und Rotationsdispersion von 2,2′-Dioxy-dinaphtyl-(1,1′)-dicarbonsäure-(3,3′)-diäthylester in Äthylacetat. t = 16° C.

und 2,2′-Dichlor-6,6′-dimethyl-benzidin (Fig. 8),

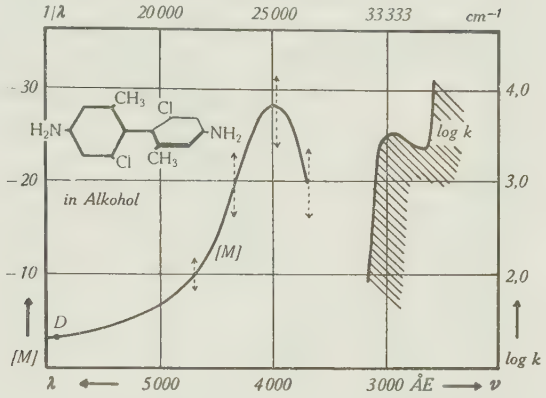


Fig. 8.

Absorption und Rotationsdispersion von 2,2′-Dichlor-6,6′dimethyl-benzidin in Alkohol. t = 16° C.

ebenso für die beiden *Schiff*'schen Basen des 2,2′-Dichlor-6,6′-dimethyl-benzidins (Fig. 10 und 12). (Fig. 9).

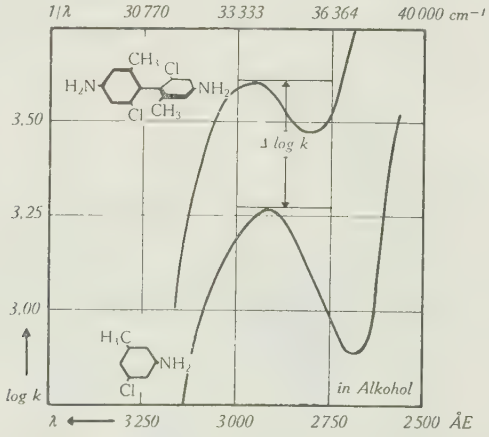


Fig. 9.

Absorption von 2,2′-Dichlor-6,6′-dimethyl-benzidin, 3-Chlor-5-methyl-anilin in Äthylalkohol. Δ log k der Absorptionsmaxima = 0,33 entsprechend $k_2/k_1 = 2{,}14$.

Für das asymmetrische Dichlor-dimethyl-benzidin und dessen Kondensationsprodukt mit Benzaldehyd sind in Fig. 9 und 11 zum Vergleich auch die Absorptionsspektren der entsprechenden Benzolderivate (3-Methyl-5-chlor-anilin und Kondensationsprodukte) angegeben. Es wird sich zeigen, dass der eingehende Vergleich eine Abschätzung der zwischen den Molekelhälften wirkenden Koppelung gestattet (s. II. Teil).

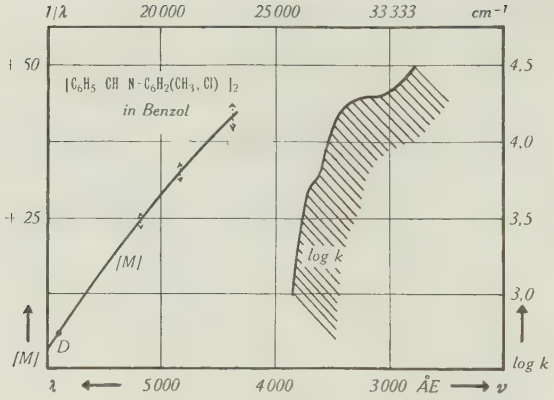


Fig. 10.

Absorption und Rotationsdispersion von N,N′-Dibenzal-2,2′-dichlor-6,6′-dimethyl-benzidin in Benzol. t = 15° C.

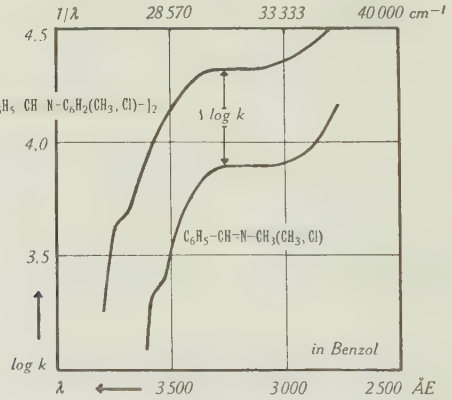


Fig. 11.

Vergleich der Absorption von N,N′-Dibenzal-2,2′-dichlor-6,6′-dimethyl-benzidin und N-Benzal-3-methyl-5-chlor-anilin in Benzol. Δ log k der Absorptionsmaxima = 0,40 entsprechend $k_2/k_1 = 2,5$.

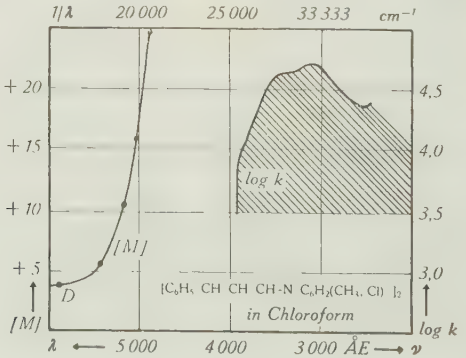


Fig. 12.

Absorption und Rotationsdispersion von N,N′-Dicinnamal-2,2′-dichlor-6,6′-dimethyl-benzidin in Chloroform. t = 15° C.

In Fig. 13 sind Messungen aus einer bisher unveröffentlichten Arbeit[1]) übernommen worden. Es handelt sich um das 2,2′-Diamino-6,6′-dimethyl-diphenyl in Hexan, bei welchem im Bereich der langwelligsten Absorptionsbande eine wenigstens angenäherte Drehungsmessung möglich war.

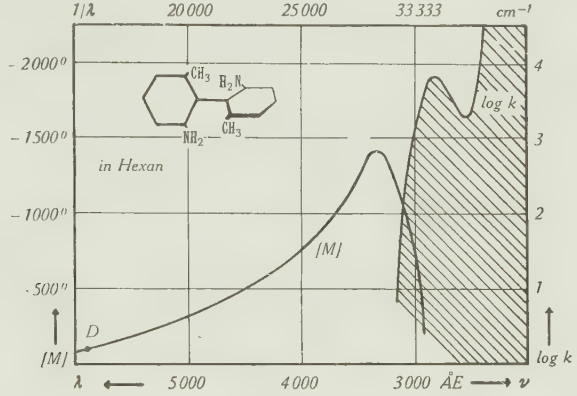


Fig. 13.

Absorption und Rotationsdispersion von 2,2′-Diamino-6,6′-dimethyl-diphenyl in Hexan.

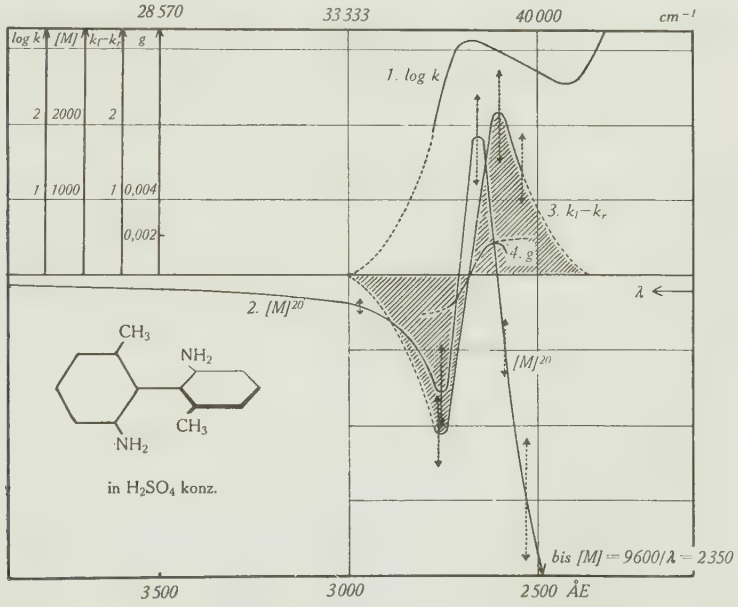


Fig. 14.

Absorption (log k), Rotationsdispersion [M], Zirkulardichroismus ($k_l - k_r$) und Anisotropiefaktor $g = (k_l - k_r)/k$ von 2,2′-Diamino-6,6′-dimethyl-diphenyl in konz. Schwefelsäure ($\updownarrow$ Fehlergrenzen).

[1]) Diss. von *A. Wortmann* (Kiel 1939).

An derselben Substanz in konzentrierter Schwefelsäure konnte dann der Drehungsverlauf durch die ganze Absorptionsbande und deren Zirkulardichroismus, wenn auch mit Fehlern bis zu 30 %, wirklich gemessen werden. Es zeigt sich (Fig. 14), dass, im Gegensatz zu bisher Bekanntem, der Zirkulardichroismus (Anisotropiefaktor) antisymmetrisch zum Bandenmittelpunkt verläuft, während der Drehungsbeitrag (Gesamtdrehung vermindert um den starken Beitrag der kürzerwelligen Banden) in erster Näherung symmetrisch zur Absorptionsbande liegt.

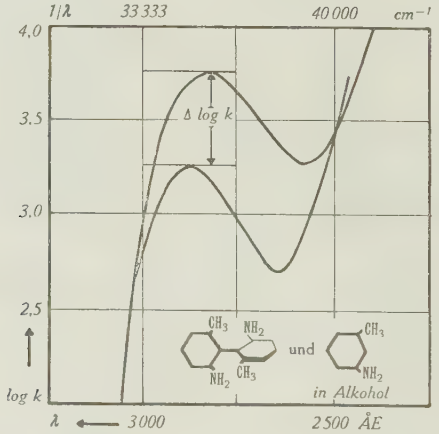


Fig. 15.

Vergleich der Absorption von 2,2′-Diamino-6,6′-dimethyl-dipenhyl und m-Toluidin in Alkohol. Δ log k der Absorptionsmaxima = 0,57 entsprechend $k_2/k_1 = 3{,}7$.

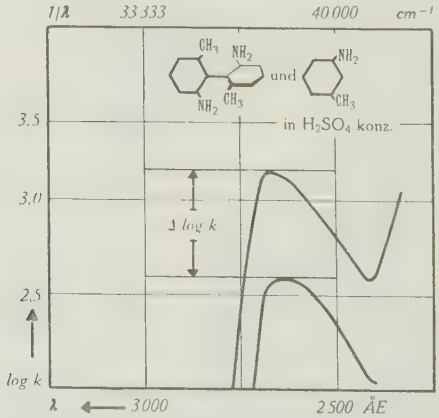


Fig. 16.

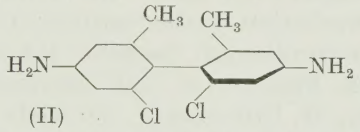
Vergleich der Absorption von 2,2′-Diamino-6,6′-dimethyl-diphenyl und m-Toluidin in konz. Schwefelsäure. Δ log k der Absorptionsmaxima = 0,52 entsprechend $k_2\,k_1 = 3{,}3$.

Zusammenfassung.

Modellmässige Betrachtungen über das Zustandekommen der optischen Aktivität führen zu bestimmten Vermutungen über das Schwingungsbild, welches bei asymmetrischen Diphenylverbindungen, die aus 2 identischen, gegeneinander gedrehten Molekelhälften bestehen, zu erwarten ist.

Es ist insbesondere die Aufspaltung der einzelnen Absorptionsbanden in 2 entgegengesetzt dichroitische Halbbanden zu erwarten und als Folge davon ein zum Mittelpunkt der Gesamtbande symmetrischer Verlauf des Drehungsbeitrages nebst einem zum Mittelpunkt antisymmetrischen Verlauf des Zirkulardichroismus. Da optisch einheitliche Banden einfacher organischer Stoffe mit asymmetrischem Kohlenstoffatom im Gegensatz hierzu einen antisymmetrischen Verlauf der Rotationsdispersion und einen symmetrischen Verlauf des Zirkulardichroismus zeigen, ist die experimentelle Untersuchung von Diphenylverbindungen von besonderem Interesse. Von weiterem Interesse ist der Umstand, dass sich durch Kondensation mit *Schiff*'schen Basen Verbindungen herstellen lassen, in welchen räumlich ausgedehnte Systeme von konjugierten Doppelbindungen vorliegen. Das ist deswegen wichtig, weil die optische Aktivität allgemein als Indikator für die räumliche Verteilung und Winkelung der Komponenten des Streumomentes in der Molekel anzusehen ist.

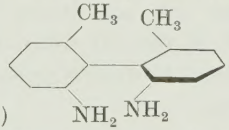
Die Darstellung eines asymmetrischen Benzidins,



(II)

sowie seiner *Schiff*'schen Basen mit Benzaldehyd und Zimtaldehyd, wird beschrieben.

Schliesslich werden Absorption und Rotationsdispersion einiger asymmetrischer Diphenylverbindungen mitgeteilt. Von



(I)

in konz. Schwefelsäure werden Drehungsbeitrag und Zirkulardichroismus der langwelligsten Absorptionsbande angegeben.

In einem zweiten Teil dieser Arbeit soll das Zustandekommen der speziellen optischen Eigenschaften der Verbindungen (I) und (II) besprochen werden. Daraus wird sich einerseits die Möglichkeit zur Abschätzung der Kopplungskräfte in diesen Molekeln, sowie deren absoluter Konfiguration, andererseits eine Verfeinerung der Modellvorstellungen ergeben. Ein Teil dieser Ergebnisse ist auch bereits in der ausführlichen Fassung der Diss. von *R. Rometsch* enthalten.

Curriculum vitae.

Am 9. November 1917 wurde ich, *Rudolf Rometsch*, als Sohn des Emanuel Rometsch, Beamter, und der Elisabeth geb. Oftringer in meiner Heimatstadt Basel geboren, wo meine Eltern heute noch leben.

Ich besuchte die Basler öffentlichen Schulen und beendigte meine Schulzeit 1936 im mathematisch-naturwissenschaftlichen Gymnasium mit der Maturität Typus C. Seit dem Sommersemester 1936 studiere ich an der Universität Basel. Im Verlaufe meines Studiums bestand ich die Vorexamina in anorganischer und analytischer Chemie und in organischer Chemie, sowie die Teilexamina in den Fächern physikalische Chemie, Experimentalphysik, theoretische Physik und Chemie.

Während fünf Semestern war ich Vorlesungsassistent bei Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter und bei Herrn Prof. Dr. W. Kuhn, später auch während zwei Semestern vertretungsweise Unterrichts-Assistent für das physikalisch-chemische Praktikum.

Im Juni 1941 begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Kuhn die Vorarbeiten zu der vorliegenden Dissertation.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren und Dozenten: A. L. Bernoulli, P. Buchner, F. Bürki, H. Erlenmeyer, Fr. Fichter, M. Fierz, A. Hagenbach, W. Kuhn, W. Matthies, E. Miescher, A. Ostrowski, H. Ritschl, P. Ruggli, H. Rupe, O. Spiess, M. Wehrli.

Allen diesen Herren möchte ich für ihre Bemühungen bestens danken.

Insbesondere möchte ich an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. W. Kuhn für seine Anregungen und wertvollen Ratschläge, sowie für das mir stets erwiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank aussprechen.